

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-075551

(43)Date of publication of application : 29.03.1991

(51)Int.Cl. G01N 27/12

(21)Application number : 01-210728

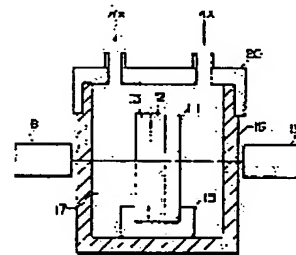
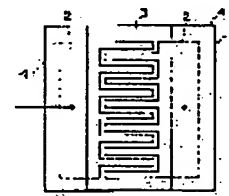
(71)Applicant : OMRON CORP

(22)Date of filing : 17.08.1989

(72)Inventor : TAKENAKA YUTAKA  
SAKAI KOJI**(54) ELECTRIC-RESISTANCE-DETECTING TYPE GAS SENSOR AND LIGHT-DETECTIGN TYPE GAS SENSOR****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To make it possible to detect acidic gas by immersing a gas sensitive film of, an electric-resistance-type gas sensor utilizing a conductive macromolecular gas sensitive film wherein the resistance changes by contact with gas of a photodetector-type gas sensor utilizing a conductive-macromolecular-gas-type gas sensitive film whose color changes, into alkali solution beforehand.

**CONSTITUTION:** A polyaniline film (conductive macromolecular gas sensitive film) 3 is formed on an electrode 2 which is formed on an insulating substrate 1 of an electric-resistance-detecting type gas sensor by an electrolytic polymerization method. Since the film 3 is immersed and treated in the alkali solution, the electric resistance is high. since the electric resistance becomes small by the contact with acidic gas, the concentration of the acidic gas can be detected by the indicated value of an electric resistance meter. A polyaniline film 13 is formed on a transparent film 12 which is formed on a transparent substrate 11 of an optical-detecting type gas sensor. The film 13 is immersed and treated in the alkali solution beforehand, and the color changes into blue. When the acidic gas is introduced into a container 16, the film 13 turns green and the presence and the concentration of the acidic gas can be detected.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 3 - 7 5 5 5 1

(43) 公開日 平成3年(1991)3月29日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

G 0 1 N 27/12

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C

G 0 1 N 27/12

C

審査請求 有

(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平1-210728

(22) 出願日 平成1年(1989)8月17日

(71) 出願人 000000294

オムロン株式会社

京都府京都市右京区花園土堂町10番地

(72) 発明者 竹中 豊

京都府京都市右京区花園土堂町10番地 立

石電機株式会社内

(72) 発明者 境 浩司

京都府京都市右京区花園土堂町10番地 立

石電機株式会社内

(74) 代理人 牛久 健司

(54) 【発明の名称】 電気抵抗検出形ガスセンサおよび光検出形ガスセンサ

(57) 【要約】 本公報は電子出願前の出願データであるため要約のデータは記録されません。

## 【特許請求の範囲】

(1) 基板上に間隔をあけて形成された一対の電極と、これらの電極上および電極間に形成された一導電性高分子ガス感応膜と、これらの電極間の電気抵抗を計測する電気抵抗計とから構成される電気抵抗検出形ガスセンサにおいて、

上記導電性高分子ガス感応膜がアルカリ性溶液に浸漬処理されたポリアニリン膜、ポリピロール膜またはそれらの誘導体膜によって構成されている電気抵抗検出形ガスセンサ。

(2) 基板上の電極上に形成された導電性高分子ガス感応膜と、上記導電性高分子ガス感応膜に光を投射する投光器と、上記導電性高分子ガス感応膜を透過した光または導電性高分子ガス感応膜から反射した光を受光する光検出器とから構成される光検出形ガスセンサにおいて、

上記導電性高分子ガス感応膜がアルカリ性溶液に浸漬処理されたポリアニリン膜またはその誘導体膜によって構成されている光検出形ガスセンサ。

(3) 基板上に間隔をあけて形成された一対の電極と、これらの電極上および電極間に形成された導電性高分子ガス感応膜と、これらの電極間の電気抵抗を計測する電気抵抗計とからそれぞれ構成される2つの電気抵抗検出形ガスセンサから構成され、

一方の導電性高分子ガス感応膜がアルカリ性溶液に浸漬処理されたポリアニリン膜、ポリピロール膜またはそれらの誘導体膜によって構成されており、他方の導電性高分子ガス感応膜がアルカリ性溶液に浸漬処理されていないポリアニリン膜。

ポリピロール膜またはそれらの誘導体膜によって構成されている電気抵抗検出形ガスセンサ。

(4) 基板上の電極上に形成された導電性高分子ガス感応膜と、上記導電性高分子ガス感応膜に光を投射する投光器と、上記導電性高分子ガス感応膜を透過した光または導電性高分子ガス感応膜から反射した光を受光する光検出器とからそれぞれ構成される2つの光検出形ガスセンサから構成され、

一方の導電性高分子ガス感応膜がアルカリ性溶液に浸漬処理されたポリアニリン膜またはその誘導体膜によって構成されており、他方の導電性高分子ガス感応膜がアルカリ性溶液に浸漬処理されていないポリアニリン膜またはその誘導体膜によって構成されている光検出形ガスセンサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 発明の要約

ガスと接触することにより抵抗値が変化する導電性高分子ガス感応膜を利用した電気抵抗形ガスセンサまたはガスと接触することによりその色変化する導電性高分子ガス感応膜を利用した光検出形ガスセンサにおいて、導電性高分子ガス感応膜をあらかじめアルカリ性溶液に浸

漬処理する。

これにより酸性ガスの検出が可能となる。

## 発明の背景

## 技術分野

この発明は、導電性高分子ガス感応膜を利用した電気抵抗形ガスセンサおよび光検出形ガスセンサに関する。

## 従来技術とその問題点

ガスの存在を検出する装置としてガスセンサがある。ガスセンサには導電性高分子ガス感応膜の電気抵抗の変化を検出することによりガスを検出する電気抵抗形ガスセンサと導電性高分子ガス感応膜の色の変化を検出することによりガスを検出する光検出形ガスセンサとがある。この導電性高分子ガス感応膜の1つにポリアニリン膜がある。

ポリアニリン膜は、たとえば塩酸酸性アニリン水溶液を電解酸化することによって電極上に得られる(電解重合法)、緑色の導電性の膜である。

ポリアニリン膜は、アルカリ性ガス(たとえばアンモニアガスのように水に溶けてアルカリ性を示すガス)に接触すると電気抵抗が数十Ωから数百Ωに変化する。この電気抵抗の変化を利用して電気抵抗形ガスセンサに利用される。この性質はポリアニリン膜およびその誘導体膜のみならずポリピロール膜またはその誘導体膜においても現れる。

また、ポリアニリン膜はアルカリ性ガスに接触すると緑色から青色に変色する。特定波長の透過光強度または反射光強度を検出することによりガスセンサを構成することができる。この性質はポリアニリン膜の誘導体膜にも現れる。

しかしながら、上記のような性質をもつポリアニリン膜、ポリピロール膜またはそれらの誘導体膜は酸性ガス(たとえば塩化水素ガスのように水に溶けて酸性を示すガス)に接触しても、膜の色および電気抵抗がほとんど変化しないので、酸性ガスの検出には使用することができなかった。

## 発明の概要

## 発明の目的

この発明は、酸性ガスの検出が可能な電気抵抗検出形ガスセンサおよび光検出形ガスセンサを提供することを目的とする。

またこの発明は、アルカリ性ガスと酸性ガスのいずれのガスをも検出することができる電気抵抗検出形ガスセンサおよび光検出形ガスセンサを提供することを目的とする。

## 発明の構成1作用および効果

第1の発明は、基板上に間隔をあけて形成された一対の電極と、これらの電極上および電極間に形成された導電性高分子ガス感応膜と、これらの電極間の電気抵抗を計測する電気抵抗計とから構成される電気抵抗検出形ガスセンサにおいて、

上記導電性高分子ガス感応膜がアルカリ性溶液に浸漬処理されたポリアニリン膜、ポリピロール膜またはそれらの誘導体膜によって構成されていることを特徴とする。この発明によるとポリアニリン膜、ポリピロール膜またはそれらの誘導体膜はアルカリ性溶液に浸漬処理されるので膜が酸性ガス感応性をもつようになる。これにより、ポリアニリン膜、ポリピロール膜またはそれらの誘導体膜は酸性ガスに接触するとその電気抵抗が変化するのでこの変化を計測することにより、塩化水素ガスなどの酸性ガス濃度を検出することが可能となる。

また電気抵抗検出形のカセンサなので、電気情報システムとの接続性がよく、防災などの安全管理に役立つものとなる。

第2の発明は、基板上の電極上に形成された導電性高分子ガス感応膜と、上記導電性高分子ガス感応膜に光を投射する投光器と、上記導電性高分子ガス感応膜を透過した光または導電性高分子ガス感応膜から反射した光を受光する光検出器とから構成される光検出形のカセンサにおいて、上記導電性高分子ガス感応膜がアルカリ性溶液に浸漬処理されたポリアニリン膜またはその誘導体膜によって構成されていることを特徴とする。

この発明によるとポリアニリン膜またはその誘導体膜は、アルカリ性溶液に浸漬処理されるので酸性ガス感応性をもつようになる。これによりポリアニリン膜またはその誘導体膜は酸性ガスに接触するとその色に変化が生じるので、特定波長の光のこの膜の透過光またはこの膜からの反射光の強度を測定することにより、塩化水素ガスなどの酸性ガス濃度を検出することが可能となる。

また光検出形のカセンサなので、光情報システムとの接続性がよく、かつ電磁ノイズの影響を受けることもない。さらに防災などの安全管理に役立つものとなる。

第3の発明による電気抵抗検出形のカセンサは、基板上に間隔をあけて形成された一対の電極と、これらの電極上および電極間に形成された導電性高分子ガス感応膜と、これらの電極間の電気抵抗を計測する電気抵抗計とからそれぞれ構成される2つの電気抵抗検出形のカセンサから構成され、一方の導電性高分子ガス感応膜がアルカリ性溶液に浸漬処理されたポリアニリン膜、ポリピロール膜またはそれらの誘導体膜によって構成されており、他方の導電性高分子ガス感応膜がアルカリ性溶液に浸漬処理されていないポリアニリン膜、ポリピロール膜またはそれらの誘導体膜によって構成されていることを特徴とする。

第4の発明による光検出形のカセンサは、

基板上の電極上に形成された導電性高分子ガス感応膜と、上記導電性高分子ガス感応膜に光を投射する投光器と、上記導電性高分子ガス感応膜を透過した光または導電性高分子ガス感応膜から反射した光を受光する光検出器とからそれぞれ構成される2つの光検出形のカセンサから構成され、

一方の導電性高分子ガス感応膜がアルカリ性溶液に浸漬処理されたポリアニリン膜またはその誘導体膜によって構成されており、他方の導電性高分子ガス感応膜がアルカリ性溶液に浸漬処理されていないポリアニリン膜またはその誘導体膜によって構成されていることを特徴とする。

第3の発明および第4の発明によると、いずれも2種類のポリアニリン膜もしくはポリピロール膜またはそれらの誘導体膜が設けられており、一方の膜はアルカリ性溶液に浸漬処理されており、

他方の膜はアルカリ性溶液に浸漬処理されていない。このため一方の膜により酸性ガスの検出をすることができ、他方の膜によりアルカリ性ガスの検出をすることができるようになるので、アルカリ性ガス、酸性ガスの両方の検出が可能となる。

#### 実施例の説明

第1図および第2図は電気抵抗検出形のカセンサの一例を示すもので、第1図は平面図を、第2図は断面図をそれぞれ示している。

20 絶縁基板1上に2つの電極2が設けられている。2つの電極2は平面からみて若干の間隔をあけて互いにかみ合うようにくし状に形成されている。そして、これらの電極2を利用して、くし状に形成された電極2の上に電解重合法によりポリアニリン膜（導電性高分子ガス感応膜）3が形成されている。ポリアニリン膜3は電極2の間にも形成される。

ポリアニリン膜3は酸性溶液によってラビング処理が行なわれたものを用いることが好ましい。

30 ラビング処理は、たとえばピーカ中に貯えられた酸性溶液を含ませた綿をピンセットで持ってポリアニリン膜表面を軽くこすることにより行なう。

ポリアニリン膜を酸性溶液中に浸した状態でラビングしてもよいし、綿に酸性溶液を含ませておけば溶液外でラビングしてもよい。綿の代わりにガーゼ、スポンジ等を用いることもできる。電解重合法によって作成されたポリアニリン膜は電極表面に近いほど組織が緻密で、電極から離れ膜の上表面にいくほど組織が粗い。このような上表面に粗い組織部分をもつポリアニリン膜を酸性溶液を用いてラビング処理すると、粗い組織部分が除去され、40 緻密な組織部分のみが残る。上記酸性溶液としてはたとえばpH-1、88の標準緩衝液が用いられるが、これに限られることはない。pHが約3以下の酸性溶液であればよい。

電解重合法により形成されるポリアニリン膜は酸性を示しかつ導電性を有しているためこのポリアニリン膜では酸性ガスの検出ができない。酸性ガスの検出が可能になるように、アルカリ性溶液に浸漬処理を行なう。アルカリ性溶液にはたとえばpH-9、18の標準緩衝液が用いられるが、これに限られることはない。アルカリ性の50 溶液であればよいが好ましくは弱アルカリ性溶液がよい。

。浸漬処理はたとえばピーカ中に貯えられたアルカリ性溶液にポリアニリン膜 3 を 10 秒から 1 分程度浸漬し、その後水を用いて極めて短時間でアルカリ性溶液を除去し、さらにアルゴンガス等の不活性ガスを吹きつけ水分を吹き飛ばすことにより行なうことが好ましい。このアルカリ性溶液への浸漬処理によってポリアニリン膜の電気抵抗は大きくなり、かつその色は緑から青に変化する。

ポリアニリン膜 3 の両端部の 2 つの電極 2 上において絶縁膜 4 が形成されている。2 つの電極 2 の間には電気抵抗計 5 が接続されている。

ポリアニリン膜 3 はアルカリ性溶液に浸漬処理がされているので電気抵抗が大きい。酸性ガス（たとえば塩化水素ガス）と接触することにより電気抵抗が変化し、小さくなる。電気抵抗計 5 の指示値により酸性ガス濃度を検知することができる。

また第 1 図および第 2 図に示す構成のガスセンサを 2 つ組合わせて、たとえば 1 つの合板上に 2 個配置することにより、1 つのガスセンサを構成することができる。このようなガスセンサのうち一方のガスセンサを構成するポリアニリン膜は上述したようにアルカリ性溶液に浸漬処理が行なわれている。このため酸性ガスと接触することにより電気抵抗が変化し減少し、一方の電気抵抗計の指示値により酸性ガス濃度を検知することができる。また他方のガスセンサを構成するポリアニリン膜はアルカリ性溶液に浸漬する処理は行なわれていない。このためアルカリ性ガス（たとえばアンモニアガス）と接触すると膜の電気抵抗が変化し増大し、他方の電気抵抗計の指示値によりアルカリ性ガス濃度を検知することができる。

したがって、アルカリ性溶液に浸漬処理されたポリアニリン膜を用いたガスセンサとアルカリ性溶液に浸漬処理されていないポリアニリン膜を用いたガスセンサとを組合わせてガスセンサを構成することにより酸性ガスの濃度とアルカリ性ガスの濃度との両方を検知することができる。

2 つのガスセンサから構成される上述のガスセンサのうち、一方のガスセンサはそのポリアニリン膜をアルカリ性溶液に浸漬処理を行なうために取り外しが可能なことが好ましい。これによりポリアニリン膜のアルカリ性溶液への浸漬処理が比較的容易となる。

上述の電位検出形のガスセンサにおいて、ポリアニリン膜に代えてその誘導体膜を用いることができるのはいうまでもない。さらにポリアニリン膜に代えてポリピロール膜およびその誘導体膜を用いることもできる。

第 3 図は光検出形のガスセンサの一例を示す断面図である。

透明基板 11 上に形成された透明電極 12 上にポリアニリン膜（導電性高分子ガス感応膜）13 が形成されている。このポリアニリン膜 13 も好ましくは酸性溶液に

よってラビング処理が行なわれたものを用いることがよい。これにより上述のようにポリアニリン膜 13 は緻密な組織部分のみとなる。

さらにこのポリアニリン膜 13 もアルカリ性溶液に浸漬処理が行なわれている。

透明電極 12 とポリアニリン膜 13 が形成された透明基板 11 は容器 16 内に入れられ、固定台 15 によって容器 16 に固定される。容器 16 は、ガスの入口としての開口 21 とガスの出口としての開口 22 との 2 つの開口 21、22 が開けられた蓋 20 によって閉じられている。

ポリアニリン膜 13 に光を投射するように容器 16 の外側に光源 18 が配置されている。また容器 16 を挟んで光 19 の反対側には光検出器 19 が配置されている。そして、光源 18 から特定波長の光がポリアニリン膜 13 に投射される。この膜 13、透明電極 12 および透明基板 11 を透過した光は光検出器 19 によって検知される。

ポリアニリン膜 13 は、ガスセンサの使用前に上述したようにあらかじめアルカリ性溶液に浸漬する処理が行なわれ、その色が青色になっている。

酸性ガスが容器 16 内に導入されるとポリアニリン膜 13 は緑色に変色する。光源 18 と光検出器 19 によってこのような色の変化を検出するように構成することにより、光検出器 19 の出力信号のレベルから容器 16 内における酸性ガスの存在またはその濃度を検知することができる。

また第 3 図に示すような透明基板上の透明電極上に形成されたポリアニリン膜を容器 16 内に 2 つ並べて配置し、かつそれぞれのポリアニリン膜に対して光源と光検出器を設ける。これらのポリアニリン膜のうち一方のポリアニリン膜は上述のようにアルカリ性溶液に浸漬する処理が行なわれているものであり、他方のポリアニリン膜はアルカリ性溶液に浸漬する処理が行なわれていないものである。一方のポリアニリン膜を透過した光を一方の光検出器によって検出しその出力信号のレベルから酸性ガスの存在またはその濃度を検知することができ、他方のポリアニリン膜を透過した光を他方の光検出器によって検出しその出力信号のレベルからアルカリ性ガスの存在またはその濃度を検知することができる。

アルカリ性溶液に浸漬処理されるポリアニリン膜が形成されている透明基板は、容器から取り外し可能なことが好ましい。これにより電解重合法で形成されたポリアニリン膜であってもアルカリ性溶液に浸漬する処理が比較的容易となる。

また上述したいずれのガスセンサにおいてもその誘導体膜を用いることができるのはいうまでもない。

#### 【図面の簡単な説明】

第 1 図は電気抵抗検出形ガスセンサの一例を示す平面図、第 2 図は第 1 図に示す電気抵抗検出形ガスセンサの断

面図である。

第3図は光検出形ガスセンサの一例を示す断面図である。

第1図

1・・・基板。

2・・・電極。

3、13・・・ポリアニリン膜。

5・・・電気抵抗計。

11・・・透明基板。

12・・・透明電極。

18・・・光源。

19・・・光検出器。

第2図1X1

以 上

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-75551

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)3月29日

G 01 N 27/12

C

9014-2G

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全6頁)

⑮ 発明の名称 電気抵抗検出形ガスセンサおよび光検出形ガスセンサ

⑯ 特 願 平1-210728

⑰ 出 願 平1(1989)8月17日

⑱ 発 明 者 竹 中 豊 京都府京都市右京区花園土堂町10番地 立石電機株式会社  
内⑲ 発 明 者 境 浩 司 京都府京都市右京区花園土堂町10番地 立石電機株式会社  
内

⑳ 出 願 人 オムロン株式会社 京都府京都市右京区花園土堂町10番地

㉑ 代 理 人 弁理士 牛久 健司

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

電気抵抗検出形ガスセンサおよび光検出形ガスセンサ

## 2. 特許請求の範囲

(1) 基板上に間隔をあけて形成された一対の電極と、これらの電極上および電極間に形成された導電性高分子ガス応答膜と、これらの電極間の電気抵抗を計測する電気抵抗計とから構成される電気抵抗検出形ガスセンサにおいて、

上記導電性高分子ガス応答膜がアルカリ性溶液に浸漬処理されたポリアニリン膜、ポリピロール膜またはそれらの誘導体膜によって構成されている電気抵抗検出形ガスセンサ。

(2) 基板上の電極上に形成された導電性高分子ガス応答膜と、上記導電性高分子ガス応答膜に光を投射する投光器と、上記導電性高分子ガス応答膜を透過した光または導電性高分子ガス応答膜から反射した光を受光する光検出器とから構成される

光検出形ガスセンサにおいて、

上記導電性高分子ガス応答膜がアルカリ性溶液に浸漬処理されたポリアニリン膜またはその誘導体膜によって構成されている光検出形ガスセンサ。

(3) 基板上に間隔をあけて形成された一対の電極と、これらの電極上および電極間に形成された導電性高分子ガス応答膜と、これらの電極間の電気抵抗を計測する電気抵抗計とからそれぞれ構成される2つの電気抵抗検出形ガスセンサから構成され、

一方の導電性高分子ガス応答膜がアルカリ性溶液に浸漬処理されたポリアニリン膜、ポリピロール膜またはそれらの誘導体膜によって構成されており、他方の導電性高分子ガス応答膜がアルカリ性溶液に浸漬処理されていないポリアニリン膜、ポリピロール膜またはそれらの誘導体膜によって構成されている電気抵抗検出形ガスセンサ。

(4) 基板上の電極上に形成された導電性高分子ガス応答膜と、上記導電性高分子ガス応答膜に光を



## 特開平3-75551(2)

## 発明の背景

## 技術分野

この発明は、導電性高分子ガス応答膜を利用した電気抵抗形ガスセンサおよび光検出形ガスセンサに関する。

## 従来技術とその問題点

ガスの存在を検出する装置としてガスセンサがある。ガスセンサには導電性高分子ガス応答膜の電気抵抗の変化を検出することによりガスを検出する電気抵抗形ガスセンサと導電性高分子ガス応答膜の色の変化を検出することによりガスを検出する光検出形ガスセンサとがある。この導電性高分子ガス応答膜の1つにポリアニリン膜がある。

ポリアニリン膜は、たとえば塩酸酸性アニリン水溶液を電解酸化することによって電極上に得られる(電解重合法)、緑色の導電性の膜である。ポリアニリン膜は、アルカリ性ガス(たとえばアンモニアガスのように水に溶けてアルカリ性を示すガス)に接触すると電気抵抗が数十 $\Omega$ から数万 $\Omega$ に変化する。この電気抵抗の変化を利用して

投射する投光器と、上記導電性高分子ガス応答膜を透過した光または導電性高分子ガス応答膜から反射した光を受光する光検出器とからそれぞれ構成される2つの光検出形のガスセンサから構成され、

一方の導電性高分子ガス応答膜がアルカリ性溶液に浸漬処理されたポリアニリン膜またはその誘導体膜によって構成されており、他方の導電性高分子ガス応答膜がアルカリ性溶液に浸漬処理されていないポリアニリン膜またはその誘導体膜によって構成されている光検出形ガスセンサ。

## 3. 発明の詳細な説明

## 発明の要約

ガスと接触することにより抵抗値が変化する導電性高分子ガス応答膜を利用した電気抵抗形ガスセンサまたはガスと接触することによりその色に変化する導電性高分子ガス応答膜を利用した光検出形ガスセンサにおいて、導電性高分子ガス応答膜をあらかじめアルカリ性溶液に浸漬処理する。これにより酸性ガスの検出が可能となる。

電気抵抗形のガスセンサに利用される。この性質はポリアニリン膜およびその誘導体膜のみならずポリピロール膜またはその誘導体膜においても現れる。

また、ポリアニリン膜はアルカリ性ガスに接触すると緑色から青色に変色する。特定波長の透過光強度または反射光強度を検出することによりガスセンサを構成することができる。この性質はポリアニリン膜の誘導体膜にも現れる。

しかしながら、上記のような性質をもつポリアニリン膜、ポリピロール膜またはそれらの誘導体膜は酸性ガス(たとえば塩化水素ガスのように水に溶けて酸性を示すガス)に接触しても、膜の色および電気抵抗がほとんど変化しないので、酸性ガスの検出には使用することができなかった。

## 発明の概要

## 発明の目的

この発明は、酸性ガスの検出が可能な電気抵抗検出形ガスセンサおよび光検出形ガスセンサを提供することを目的とする。

またこの発明は、アルカリ性ガスと酸性ガスのいずれのガスをも検出することができる電気抵抗検出形ガスセンサおよび光検出形ガスセンサを提供することを目的とする。

## 発明の構成、作用および効果

第1の発明は、基板上に間隔をあけて形成された一対の電極と、これらの電極上および電極間に形成された導電性高分子ガス応答膜と、これらの電極間の電気抵抗を計測する電気抵抗計とから構成される電気抵抗検出形のガスセンサにおいて、上記導電性高分子ガス応答膜がアルカリ性溶液に浸漬処理されたポリアニリン膜、ポリピロール膜またはそれらの誘導体膜によって構成されていることを特徴とする。

この発明によるとポリアニリン膜、ポリピロール膜またはそれらの誘導体膜はアルカリ性溶液に浸漬処理されるので膜が酸性ガス応答性をもつようになる。これにより、ポリアニリン膜、ポリピロール膜またはそれらの誘導体膜は酸性ガスに接触するとその電気抵抗が変化するのでこの変化を

## 特開平3-75551(3)

計測することにより、塩化水素ガスなどの酸性ガス濃度を検出することが可能となる。

また電気抵抗検出形的气体センサなので、電気情報システムとの接続性がよく、防災などの安全管理に役立つものとなる。

第2の発明は、基板上の電極上に形成された導電性高分子ガス応答膜と、上記導電性高分子ガス応答膜に光を投射する投光器と、上記導電性高分子ガス応答膜を透過した光または導電性高分子ガス応答膜から反射した光を受光する光検出器とから構成される光検出形的气体センサにおいて、上記導電性高分子ガス応答膜がアルカリ性溶液に浸漬処理されたポリアニリン膜またはその誘導体膜によって構成されていることを特徴とする。

この発明によるとポリアニリン膜またはその誘導体膜は、アルカリ性溶液に浸漬処理されるので酸性ガス応答性をもつようになる。これによりポリアニリン膜またはその誘導体膜は酸性ガスに接触するとその色に変化が生じるので、特定波長の光のこの膜の透過光またはこの膜からの反射光の

強度を測定することにより、塩化水素ガスなどの酸性ガス濃度を検出することが可能となる。

また光検出形的气体センサなので、光情報システムとの接続性がよく、かつ電磁ノイズの影響を受けることもない。さらに防災などの安全管理に役立つものとなる。

第3の発明による電気抵抗検出形的气体センサは、基板上に間隔をあけて形成された一対の電極と、これらの電極上および電極間に形成された導電性高分子ガス応答膜と、これらの電極間の電気抵抗を計測する電気抵抗計とからそれぞれ構成される2つの電気抵抗検出形的气体センサから構成され、一方の導電性高分子ガス応答膜がアルカリ性溶液に浸漬処理されたポリアニリン膜、ポリピロール膜またはそれらの誘導体膜によって構成されており、他方の導電性高分子ガス応答膜がアルカリ性溶液に浸漬処理されていないポリアニリン膜、ポリピロール膜またはそれらの誘導体膜によって構成されていることを特徴とする。

第4の発明による光検出形的气体センサは、

基板上の電極上に形成された導電性高分子ガス応答膜と、上記導電性高分子ガス応答膜に光を投射する投光器と、上記導電性高分子ガス応答膜を透過した光または導電性高分子ガス応答膜から反射した光を受光する光検出器とからそれぞれ構成される2つの光検出形的气体センサから構成され、一方の導電性高分子ガス応答膜がアルカリ性溶液に浸漬処理されたポリアニリン膜またはその誘導体膜によって構成されており、他方の導電性高分子ガス応答膜がアルカリ性溶液に浸漬処理されていないポリアニリン膜またはその誘導体膜によって構成されていることを特徴とする。

第3の発明および第4の発明によると、いずれも2種類のポリアニリン膜もしくはポリピロール膜またはそれらの誘導体膜が設けられており、一方の膜はアルカリ性溶液に浸漬処理されており、他方の膜はアルカリ性溶液に浸漬処理されていない。このため一方の膜により酸性ガスの検出をすることができ、他方の膜によりアルカリ性ガスの検出をすることができるようになるので、アルカ

リ性ガス、酸性ガスの両方の検出が可能となる。

## 実施例の説明

第1図および第2図は電気抵抗検出形的气体センサの一例を示すもので、第1図は平面図を、第2図は断面図をそれぞれ示している。

絶縁基板1上に2つの電極2が設けられている。2つの電極2は平面からみて若干の間隔をあけて互いにかみ合うようにくし状に形成されている。そして、これらの電極2を利用して、くし状に形成された電極2の上に電解重合法によりポリアニリン膜(導電性高分子ガス応答膜)3が形成されている。ポリアニリン膜3は電極2の間にも形成される。

ポリアニリン膜3は酸性溶液によってラビング処理が行われたものを用いることが好ましい。ラビング処理は、たとえばビーカー中に貯えられた酸性溶液を含ませた綿をピンセットで持ってポリアニリン膜表面を軽くこすることにより行なう。ポリアニリン膜を酸性溶液中に浸した状態でラビングしてもよいし、綿に酸性溶液を含ませておけ

## 特開平3-75551(4)

ば溶液外でラビングしてもよい。綿の代わりにガーゼ、スポンジ等を用いることもできる。電解重合法によって作成されたポリアニリン膜は電極表面に近いほど組織が緻密で、電極から離れた膜の上表面にいくほど組織が粗い。このような上表面に粗い組織部分をもつポリアニリン膜を酸性溶液を用いてラビング処理すると、粗い組織部分が除去され、緻密な組織部分のみが残る。上記酸性溶液としてはたとえば  $\text{pH} = 1.53$  の標準緩衝液が用いられるが、これに限られることはない。 $\text{pH}$  が約3以下の酸性溶液であればよい。

電解重合法により形成されるポリアニリン膜は酸性を示しかつ導電性を有しているためこのポリアニリン膜では酸性ガスの検出ができない。酸性ガスの検出が可能になるように、アルカリ性溶液に浸漬処理を行なう。アルカリ性溶液にはたとえば  $\text{pH} = 9.18$  の標準緩衝液が用いられるが、これに限られることはない。アルカリ性の溶液であればよいが好ましくは弱アルカリ性溶液がよい。浸漬処理はたとえばビーカー中に貯えられたアルカリ

性溶液にポリアニリン膜3を10秒から1分程度浸漬し、その後水を用いて極めて短時間でアルカリ性溶液を除去し、さらにアルゴンガス等の不活性ガスを吹きつけ水分を吹き飛ばすことにより行なうことが好ましい。このアルカリ性溶液への浸漬処理によってポリアニリン膜の電気抵抗は大きくなり、かつその色は緑から青に変化する。

ポリアニリン膜3の両端部の2つの電極2上において絶縁膜4が形成されている。2つの電極2の間には電気抵抗計5が接続されている。

ポリアニリン膜3はアルカリ性溶液に浸漬処理がされているので電気抵抗が大きい。酸性ガス(たとえば塩化水素ガス)と接触することにより電気抵抗が変化し、小さくなる。電気抵抗計5の指示値により酸性ガス濃度を検知することができる。

また第1図および第2図に示す構成のガスセンサを2つ組合わせて、たとえば1つの台板上に2個配置することにより、1つのガスセンサを構成することができる。このようなガスセンサのうち

一方のガスセンサを構成するポリアニリン膜は上述したようにアルカリ性溶液に浸漬処理が行なわれている。このため酸性ガスと接触することにより電気抵抗が変化し(減少し)、一方の電気抵抗計の指示値により酸性ガス濃度を検知することができる。また他方のガスセンサを構成するポリアニリン膜はアルカリ性溶液に浸漬する処理は行なわれていない。このためアルカリ性ガス(たとえばアンモニアガス)と接触すると膜の電気抵抗が変化し(増大し)、他方の電気抵抗計の指示値によりアルカリ性ガス濃度を検知することができる。

したがって、アルカリ性溶液に浸漬処理されたポリアニリン膜を用いたガスセンサとアルカリ性溶液に浸漬処理されていないポリアニリン膜を用いたガスセンサとを組合わせてガスセンサを構成することにより酸性ガスの濃度とアルカリ性ガスの濃度との両方を検知することができる。

2つのガスセンサから構成される上述のガスセンサのうち、一方のガスセンサはそのポリアニリ

ン膜をアルカリ性溶液に浸漬処理を行なうために取り外しが可能なことが好ましい。これによりポリアニリン膜のアルカリ性溶液への浸漬処理が比較的容易となる。

上述の電位検出形のガスセンサにおいて、ポリアニリン膜に代えてその誘導体膜を用いることができるのはいうまでもない。さらにポリアニリン膜に代えてポリピロール膜およびその誘導体膜を用いることもできる。

第3図は光検出形のガスセンサの一例を示す断面図である。

透明基板11上に形成された透明電極12上にポリアニリン膜(導電性高分子ガス応答膜)13が形成されている。このポリアニリン膜13も好ましくは酸性溶液によってラビング処理が行なわれたものを用いることがよい。これにより上述のようにポリアニリン膜13は緻密な組織部分のみとなる。

さらにこのポリアニリン膜13もアルカリ性溶液に浸漬処理が行なわれている。

透明電極12とポリアニリン膜13が形成された

## 特開平3-75551(5)

透明基板11は容器18内に入れられ、固定台15によって容器18に固定される。容器18は、ガスの入口としての開口21とガスの出口としての開口22との2つの開口21、22が開けられた蓋20によって閉じられている。

ポリアニリン膜13は光を投射するように容器18の外側に光源18が配置されている。また容器18を挟んで光源18の反対側には光検出器19が配置されている。そして、光源18から特定波長の光がポリアニリン膜13に投射される。この膜13、透明電極12および透明基板11を通過した光は光検出器19によって検知される。

ポリアニリン膜13は、ガスセンサの使用前に上述したようにあらかじめアルカリ性溶液に浸漬する処理が行われ、その色が青色になっている。酸性ガスが容器18内に導入されるとポリアニリン膜13は緑色に変色する。光源18と光検出器19によってこのような色の変化を検出するように構成することにより、光検出器19の出力信号のレベルから容器18内における酸性ガスの存在またはその

濃度を検知することができる。

また第3図に示すような透明基板上の透明電極上に形成されたポリアニリン膜を容器18内に2つ並べて配置し、かつそれぞれのポリアニリン膜に対して光源と光検出器を設ける。これらのポリアニリン膜のうち一方のポリアニリン膜は上述のようにアルカリ性溶液に浸漬する処理が行なわれているものであり、他方のポリアニリン膜はアルカリ性溶液に浸漬する処理が行なわれていないものである。一方のポリアニリン膜を通過した光を一方の光検出器によって検出しその出力信号のレベルから酸性ガスの存在またはその濃度を検知することができ、他方のポリアニリン膜を通過した光を他方の光検出器によって検出しその出力信号のレベルからアルカリ性ガスの存在またはその濃度を検知することができる。

アルカリ性溶液に浸漬処理されるポリアニリン膜が形成されている透明基板は、容器から取り外し可能なことが好ましい。これにより電解重合法で形成されたポリアニリン膜であってもアルカリ

性溶液に浸漬する処理が比較的容易となる。

また上述したいずれのガスセンサにおいてもその誘導体膜を用いることができるのはいうまでもない。

## 4. 図面の簡単な説明

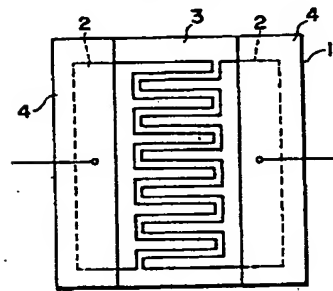
第1図は電気抵抗検出形ガスセンサの一例を示す平面図、第2図は第1図に示す電気抵抗検出形ガスセンサの断面図である。

第3図は光検出形ガスセンサの一例を示す断面図である。

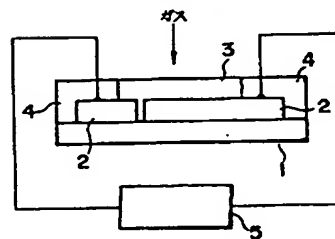
- 1—基板、
- 2—電極、
- 3、13—ポリアニリン膜、
- 5—電気抵抗計、
- 11—透明基板、
- 12—透明電極、
- 18—光源、
- 19—光検出器。

以上

第1図



第2図



特開平3-75551(6)

第3図

